

wöhnlichen Nelken-Eugenol zu unterscheiden: Spec.-Gew. bei 15° 1.071; Sdp. bei 750 mm Druck 252.5—253°; Sdp. bei 5 mm Druck 109—110°. — Benzoat. Grosse, farblose Prismen vom Schmp. 69—70°.

3. Sesquiterpenalkohol, C₁₅H₂₆O.

Beim wiederholten Durchfractioniren der primären Alkohole des Rosenöls (mittels Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung isolirt) im Vacuum, erhält man einen wahrscheinlich aliphatischen, primären Sesquiterpenalkohol, der mit dem im Cassieblüthenöl aufgefundenen »Farnesol«¹⁾ grosse Aehnlichkeit besitzt oder sogar identisch ist.

C₁₅H₂₆O. Ber. C 81.01, H 11.79.

Gef. » 80.69, » 11.75.

Spec.-Gew. bei 15° 0.894; opt. Drehung ± 0°; Sdp. bei 4 mm Druck 149°.

Der Alkohol bildet ein ziemlich dünnflüssiges, farbloses Oel, welches einen schwachen, blumigen, etwas an Cedernholzöl erinnernden Geruch besitzt und sehr leicht verharzt. Er addirt 6 Atome Brom und hat demnach 3 doppelte Bindungen. Das Rosenöl enthält ca. 1 pCt. Sesquiterpenalkohol.

Leipzig, den 14. März 1904. Labor. von Heine & Co., Leipzig

168. Wilhelm Biltz: Ueber die gegenseitige Beeinflussung colloïdal gelöster Stoffe²⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. März 1904.)

Graham theilte bereits in seiner ersten Abhandlung über Colloïde mit, dass einige colloïdale Lösungen durch andere Colloïde ausgefällt werden. In neuerer Zeit fanden Picton und Lindner³⁾ bei der Untersuchung von Mischungen einiger colloïdaler Farbstofflösungen Aehnliches; sie machten dabei die bemerkenswerthe Beobachtung, dass

¹⁾ D. R.-P. No. 149603.

²⁾ Einiges aus der vorliegenden Abhandlung ist bereits in meiner Habilitationsschrift (1903), auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Cassel 1903, und in den Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt worden. Vergl. daselbst Sitzung vom 23. Januar 1904 und Sitzung vom 5. März 1904.

Meine Arbeiten berühren sich in einigen Punkten mit denen der HHrn. Henri, Lalou, Mayer und Stodel, wie aus deren soeben erschienenen kurzen Mittheilungen (études sur les colloïdes; Extrait des Comptes rendus des séances de la Société de Biologie 1904) zu ersehen ist.

³⁾ Journ. chem. Soc. 71, 572 [1897].

besonders solche Colloïde sich auszufällen vermögen, welche unvermischt innerhalb ihrer Lösungen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes nach entgegengesetzten Richtungen wandern. Lottermoser¹⁾ konnte diesen Befund an einer Reihe von Colloïden bestätigen. Seine Bemühungen, die quantitative Zusammensetzung der dabei gebildeten, aus beiden Colloïden gemischten Hydrogele zu ermitteln, scheiterten an der Schwierigkeit, welche eine einwandfreie Isolirung der Hydrogele machte. Im Gegensatz zu den Erfahrungen dieser Autoren stehen Beobachtungen von Spring²⁾, auf Grund deren er den Angaben von Picton und Linder keine Bedeutung beilegen zu dürfen glaubt. Zur Aufklärung des vorliegenden Problems habe ich einige weitere Versuche angestellt, welche im Folgenden mitgetheilt werden; wie im voraus bemerkt werden kann, haben sich dabei Resultate ergeben, durch welche sich der erwähnte Widerspruch leicht aufklärt.

I. Darstellung der colloïdalen Lösungen.

Es wurden colloïdale Lösungen der folgenden Stoffe verwendet: Gold, Platin, Selen, Cadmiumsulfid, Antimonsulfid, Arsensulfid, Kieselsäure, Zinnsäure, Molybdänblau, Wolframblau, Vanadinpentoxyd, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd, Cerhydroxyd. Als gemeinsame Characteristica dieser Lösungen, welche die Bezeichnung »colloïdale Lösungen« gestatten, können der Mangel an Diffusionsvermögen gegen Pergament, die Empfindlichkeit gegen Elektrolitzusatz und die Eigenschaft der Theilchen, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes zu wandern, angesehen werden. In der Eigenart der Lösungen bestehen gewisse Unterschiede; z. B. wird aus der Lösung durch Eindampfen gewonnenes Molybdänblau von Wasser klar wieder gelöst; für ausgeschiedenes Gold gilt dies nicht. Die Lösung von Molybdänblau ist sehr gleichmässig und lässt, unter dem Ultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy betrachtet, keine Einzeltheilchen erkennen, wohingegen die Goldlösung bekanntlich ultramikroskopisch »aufgelöst« werden kann. Nach diesen Kriterien würde man geneigt sein, die Goldlösung mehr den Suspensionen, die Molybdänblaulösung mehr gewissen reversibeln, organischen Colloïden zuzurechnen. Für das Folgende ist es zunächst nicht nöthig, in dieser Weise zu trennen.

Colloïdales Platin wurde nach der Bredig'schen Methode durch elektrische Zerstäubung von Platindrähten unter Wasser bereitet.

Die Goldlösungen wurden nach der schönen Vorschrift von Zsigmondy³⁾ durch Reduction schwach alkalischer Goldchloridlösungen mit Form-

¹⁾ Lottermoser, anorg. Colloïde, Ahrens'sche Sammlung [1901], S. 76.

²⁾ Bull. de l'acad. roy. Belg. 1900, 483.

³⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 40, 697 [1901].

aldehyd hergestellt. Bei meinen recht zahlreichen Versuchen mit dieser Lösung konnte ich bestätigen, dass die von dem Autor für die Darstellung angegebenen Vorsichtsmaassregeln ganz unerlässlich sind, dass es besonders darauf ankommt, in möglichst reiner Luft zu arbeiten, und dass man im allgemeinen um so schönere Lösungen erhält, je schneller die Reaction beginnt; man wird deshalb das Erhitzen der Goldchloridlösungen erst während des Eintragens von Reductionsmittel unterbrechen, sodass unmittelbar nach Beendigung dieser Operation bereits schwache Rothfärbung der Flüssigkeit eintritt, die alsbald der charakteristischen, hochrothen Farbe der Goldlösung Platz macht. Die Lösungen wurden durch Dialyse gereinigt und eventuell durch Eindampfen concentrirt.

Colloïdales Selen wurde nach den Angaben von Schulze¹⁾ durch vorsichtige Reduction einer wässrigen Selendioxydlösung mit Schwefeldioxyd gewonnen. Man erhält bei Verwendung etwa 5-proc. Lösungen von Selendioxyd tiefrothe, im durchfallenden Lichte durchsichtige Flüssigkeiten.

Zur Bereitung von colloïdalem Cadmiumsulfid wurde nach der Methode von Prost²⁾ gearbeitet. Die Lösung erscheint homogen, goldgelb und im durchfallenden Lichte klar.

Antimonsulfid erhält man in einer im auffallenden, wie durchfallenden Lichte klaren Lösung, wenn man in 200 ccm Schwefelwasserstoffwasser 200 ccm 1-proc. Brechweinsteinlösung eintropfen lässt und durch das entstehende Gemisch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom leitet. Durch Hindurchleiten von Wasserstoff kann die Lösung von Schwefelwasserstoff, durch Dialyse von Elektrolyt befreit werden.

Zur Darstellung von colloïdalem Arsensulfid bediente ich mich der Vorschrift von Freundlich³⁾. Die Lösungen erscheinen im auffallenden Lichte ganz schwach getrübt.

Colloïdale Kieselsäure wurde in zwei Präparaten untersucht, von denen das eine aus technischer Wasserglaslösung nach Graham und das andere durch Dialyse einer etwa $\frac{1}{5}$ -n. Lösung von Siliciumtetrachlorid in Wasser bereitet war.

Colloïdale Zinnsäure wurde durch Eingiessen einer Lösung von 5 ccm Zinntetrachlorid in 150–200 ccm Wasser in 1 L sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit hergestellt. Die dialysirte Lösung ist wasserklar⁴⁾.

Zur Darstellung von colloïdalem Molybdänoxyd, Mo_3O_8 , (Molybdänblau) existiren verschiedene Vorschriften. Bequem und billig ist es, in folgender Weise zu arbeiten⁵⁾: Etwa 15 g Ammoniummolybdat werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit reichlich soviel verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wie zum Freimachen der Molybdänsäure nöthig ist. Leitet man in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom, so färbt sich die Lösung tiefdunkelblau; man setzt die Reduction fort, bis die Flüssig-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 32, 396 [1885].

²⁾ Bull. de l'acad. d. sc. de Bruxelles [3] 14, 312.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 44, 129 [1903].

⁴⁾ E. A. Schneider, Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 82 [1894].

⁵⁾ Ueber die Bereitung und die Eigenschaften von Molybdänblau als Farbstoff werde ich demnächst gemeinsam mit Hrn. Kurt Utescher berichten.

keit stark nach Schwefelwasserstoff riecht und unterwirft die resultierende Lösung einer mehrtägigen Dialyse, bis das Aussenwasser schwefelsäurefrei und nahezu farblos ist. Durch Eindampfen kann man das Colloïd in fester, leicht löslicher Form gewinnen.

Wolframblau, ein seiner Natur nach noch nicht aufgeklärter Körper, wird nach Scheibler ¹⁾ aus Metawolframsäure dargestellt. Die tiefblaue Lösung giebt bei der Dialyse beträchtliche Mengen eines blauen Körpers ab. Die resultierende Lösung unterscheidet sich durch ihre tiefhimmelblaue Farbe von der mehr schieferblau getönten Molybdänblaulösung.

Die in der Literatur angegebenen ²⁾ umständlichen Methoden zur Bereitung colloïdalen Vanadinpentoxyds habe ich nicht mit Erfolg verwenden können. Dagegen gelingt es leicht, derartige Flüssigkeiten zu erhalten, wenn man Ammoniumvanadat mit verdünnter Salzsäure verreibt, wobei Vanadinpentoxyd als rothbraunes Pulver zurückbleibt. Beim Auswaschen des abfiltrirten Pulvers mit kaltem Wasser tritt ein Punkt ein, bei welchem das Washwasser beginnt, gefärbt durchzulaufen. Bringt man den Filterinhalt nun in reines Wasser, so löst er sich vollständig zu einer klaren, kräftig rothgelb gefärbten Flüssigkeit auf, die ohne weiteres verwendet werden kann.

Für die Darstellung der colloïdalen Hydroxyde benutzte ich das von mir früher ³⁾ angegebene Verfahren — Dialyse der betreffenden Nitrate — mit bestem Erfolge. Zu bemerken ist, dass Chromnitrat-Lösungen sich bei der Dialyse so stark verdünnen, dass man nur Lösungen mit sehr geringem Chromgehalt bekommt. Durch Eindampfen können diese Lösungen concentrirt werden; meistens spaltet sich dabei durch weitergehende Hydrolyse noch etwas Salpetersäure ab, die durch nochmalige Dialyse entfernt werden muss. Aluminiumhydroxyd wurde, da die Nitratmethode gar zu schlechte Ausbeuten liefert, nach Graham aus Lösungen frisch gefällten Aluminiumhydroxyds in Aluminiumchlorid dargestellt.

II. Ueberführungsversuche.

Die Art der Ueberführung konnte, abgesehen von einem einzigen Fall — Kieselsäure — durch qualitative Versuche ermittelt werden. Die Versuche wurden in einem einfachen Ueberführungsapparate vorgenommen, der aus einem 15 cm weiten U-förmig gebogenen Rohre von 34 cm Gesamtlänge bestand; es wurde mit Platinelektroden und dem Lichtstrom des hiesigen Instituts (110 Volt) gearbeitet. Da die Lösungen von Elektrolyt möglichst befreit waren, war die transportirte Strommenge im allgemeinen äusserst gering; die geringfügige Elektrolyse des Wassers verursachte nur in wenigen Fällen Nebenerscheinungen durch Reduction oder Oxydation der gelösten Colloïde. Die Versuchsergebnisse werden im Folgenden tabellarisch mitgetheilt. In Tabelle 1 sind diejenigen Colloïde aufgeführt, welche an die Anode wandern, welche also gegen Wasser negativ geladen sind, in Tabelle 2 die entgegengesetzt geladenen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 83, 313 [1861].

²⁾ Dammer, III, 706.

³⁾ Diese Berichte 35, 4431 [1902].

Tabelle 1. Ueberführung negativer Hydrosole.

Präparat	Versuchsdauer	Beobachtete Erscheinungen	
		am — Pol	am + Pol
Platin	15 Min.	Farblose, schmale Schicht	Etwas dunklere Tönung als in der Hauptmenge
	60 »	Der Kathodenraum des Ueberführungsrohres wasserklar	An der Elektrode geringe Platinabscheidung
Gold 0.03 pCt.	20 »	Farbe heller und durchsichtiger	Tiefdunkelroth
Selen	20 »	Aufhellung; da das Präparat nicht dialysirt war, ziemlich merkliche Elektrolyse	Anhäufung dunkler, rother Selenflocken. Lösung undurchsichtig
Cadmiumsulfid	30 »	Geringe Aufhellung	Zunahmeder Farbe an Tiefe
Antimonsulfid	20 »	Lösung hellroth	Lösung dunkelroth
	120 »	Kathodenraum hellgelb, beinahe farblos. An der Elektrode wenig schwarzes Antimon	Anodenraum dunkelroth; an der Elektrode etwas Sulfidabscheidung. In unmittelbarer Nähe der Elektrode etwas heller wegen anodischer Oxydation
Arsensulfid 0.24 pCt. As_2S_3	10 »	Fast farblose Schicht	—
	30 »	Fast der ganze Kathodenraum farblos	In der Nähe der Elektrode flockig abgeschiedenes As_2S_3
Zinnsäure	10 »	—	Abscheidung gelatinöser Zinnsäure auf der Elektrode
	60 »	—	Dichte Flocken auf der Elektrode
Molybdänblau	30 »	Beinahe völlig farblose Zone	Lösung dunkelblau
Wolframblau	30 »	do	do.
Vanadipent- oxyd	10 »	Farblose bis schwach hellgelbe Zone	Dunkelrothgelb, wie die ursprüngliche Lösung

Bei Ueberführungsversuchen mit Kieselsäure liess sich auch beilanger Einwirkung des Stromes keine einwandsfreie Beobachtung über die Qualität der Ladung des Colloïds machen. Es wurden daher quantitative Versuche mit Hilfe eines Ueberführungsapparates angestellt, der aus zwei Reservoiren bestand, die untereinander durch ein abschliessbares Verbindungsstück communicirten und durch je ein Abflussrohr getrennt entleert werden konnten. Die Reservoire fassten je 125 ccm Lösung.

a) Kieselsäurelösung aus Wasserglas bereitet:

Die Lösung enthielt in 40 ccm 0.542 g SiO_2 .

Nach 27-stündiger Einwirkung des Stromes liess sich äusserlich keine Veränderung an der Lösung wahrnehmen. Eine Analyse der Anodenflüssigkeit ergab in 40 ccm einen Gehalt von 0.348 g SiO_2 ; eine solche der Kathodenflüssigkeit in 40 ccm einen Gehalt von 0.164 g SiO_2 .

b) Kieselsäurelösung aus Siliciumtetrachlorid:

Das Präparat enthielt in 20 ccm 0.0903 g SiO_2 . Nach etwa 40-stündiger Einwirkung des Stromes fanden sich in 20 ccm der Anodenflüssigkeit 0.103 g SiO_2 . Kieselsäurehydrosol ist also unabhängig von der Bereitung negativ geladen.

Tabelle 2. Ueberführung positiver Hydrosole.

Präparat	Versuchsdauer	Beobachtete Erscheinungen	
		am — Pol	am + Pol
Ferrihydroxyd	120 Min.	Anhäufung und Abscheidung von Hydrogel	Nähezu farblose Zone
Aluminiumhydroxyd	20 »	Sehr dichte, flockige Abscheidung	—
Chromhydroxyd	20 »	Dichte Flockung; die Elektrode wird mit moosartigem grünem Hydrogel bedeckt	Braunfärbung der Lösung durch anodische Oxydation
Thoriumhydroxyd	30 »	Mit Gasblasen durchsetzte Hydrogelmasse	—
Zirkoniumhydroxyd	120 »	Starke, mit Gasblasen durchsetzte Hydrogelmasse	—
Cerhydroxyd	15 »	Hellgelbe, gelatinöse, durchsichtige, mit Gasblasen durchsetzte Masse	—

Aus den hier mitgetheilten Versuchen, welche z. Th. Bestätigungen älterer Versuche¹⁾ sind, geht hervor, dass im allgemeinen Hydroxylverbindungen positiv geladen sind, während die übrigen Colloïde unabhängig von ihrer sehr wechselnden chemischen Natur gegen Wasser negativ sind.

III. Fällungsversuche.

Zu den Fällungsversuchen wurden dieselben Colloïde, wie für die Ueberführungsversuche, verwendet. Es wurde zunächst das Verhalten entgegengesetzt geladener Hydrosole geprüft; wechselnde Mengen beider Componenten wurden in der angegebenen Reihenfolge gemischt und die Einwirkung zunächst in der Kälte, eventuell auch in der Kochhitze beobachtet.

¹⁾ Picton und Linder, Journ. chem. Soc. 61, 160 [1892]; Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 546 [1897]; Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63 [1897]; Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 385 [1900]; Lottermoser, anorgan. Colloïde, 76 [1900] u. a.

Tabelle 3.

	Platin	Selen ¹⁾	Cadmium-sulfid	Kieselsäure	Zinnsäure	Molybdänblau ²⁾	Wolframblau ²⁾	Vanadinpentoxyd
Eisenhydroxyd	1-2 cem Pt mit Spur Fe(OH) ₃ flockig. In d. Hitze völlige braunschwarz. Fällung	2-3 Tropfen Fe(OH) ₃ ; flockige Fällung	1 cem CdS + 2-3 Tropfen Fe(OH) ₃ ; gelbbraune Flokken	1-2 Tropfen SiO ₂ + 1-2 cem Fe(OH) ₃ Trübung. Mit 3-4 Tropfen SiO ₂ voll. Fäll.	1 cem SnO ₂ + 3-4 Tropfen Fe(OH) ₃ ; braune Flokken	Sofort Fällung, später Entfärbung	Fällung; schon in der Kälte bald Entfärbung	Fällung
Aluminiumhydroxyd	Analoge Erscheinung, wie bei Pt: Fe(OH) ₃	Wie bei Fe(OH) ₃	1 cem CdS + 1 cem Al(OH) ₃ Fällung	1 cem SiO ₂ + 5-6 Tropfen Al(OH) ₃ deutliche Fällung	1 cem SnO ₂ + 5-6 Tropfen Al(OH) ₃ deutliche Fällung	Gleiche Theile der Lösungen, schon dunkelblauer Lack	Mit sehr verdünnter Wolframblaulösung schön blaue Fällung	Gleiche Theile der Lösungen, dichte Flokken
Chromhydroxyd	1-2 cem Pt + Spuren Cr(OH) ₃ ; Trübung	Wie bei Fe(OH) ₃	1 cem CdS + 1 Tropfen Cr(OH) ₃ ; grüngelbe Flokken	1 cem SiO ₂ + 3-5 Tropfen Cr(OH) ₃ ; graugrüne Fällung	3-4 Tropfen SnO ₂ + 1 cem Cr(OH) ₃ ; Fällung	Zunächst Fällung; später, besonders i. d. Hitze Entfärbung	1 cem Wolframblau + 2 Tropfen Cr(OH) ₃ Flokken	Völlige Coagulierung
Thoriumhydroxyd	1-2 cem Pt + 3 Tropfen Th(OH) ₄ ; flock. Fällung	3-5 Tropfen Th(OH) ₃ ; flockige Fällung u. Trübg.	1 cem CdS + einige Tropf. Th(OH) ₄ ; Fällung	1-2 Tropfen SiO ₂ + 1-2 cem Th(OH) ₄ ; Fällung	Gleiche Theile der Lösungen	Dichte, blaue Flokken	Sofort Fällung	Fällung
Zirkonhydroxyd	1-2 cem Pt + Spur Zr(OH) ₄ ; Fällung; bei Ueberschuss von Zr(OH) ₄ keine Fällung	1-2 Tropfen Zr(OH) ₄ Trübung und Fällung	1 cem CdS + 1 Tropfen Zr(OH) ₄ Fällung; Ueberschuss verbindert d. Fällung	Gleiche Theile der Lösungen Trübung und Fällung	1-2 cem SnO ₂ + 2-3 Tropfen Zr(OH) ₄ Flockung	Sofort farbige beständige Flokken	Sofort Fällung	Sehr dichte Fällung
Cerhydroxyd	1-2 cem Pt + 1-2 Tropfen Ce(OH) ₄ bes. i. d. Hitze völlig. Fällung	Wie bei Zr(OH) ₄	1-2 cem CdS + 2 Tropfen Ce(OH) ₄ völlige Gelatinierung u. Fällg.	Gleiche Theile der Lösungen dichte, gelatinöse Fällung.	Gleiche Theile völlige Fällung.	Fällung; bald darauf Entfärbung.	Fällung; bald darauf Entfärbung.	Völlige Gelatinierung; nach einiger Zeit missfarbig.

¹⁾ Je 1-2 cem der auf das Dreifache verdünnten Lösung. ²⁾ Je 1-2 cem Molybdänblau mit einigen Tropfen der positiven Hydrosole. Molybdänblau ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. ³⁾ Einwirkungsverhältnisse und Verhalten dem Molybdänblau sehr ähnlich.

Die Einwirkung der Hydrosole von Gold, Antimonsulfid und Arsensulfid auf die Hydrosole der Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom, Zirkon, Thorium und Cer wurden etwas eingehender studirt; die Resultate finden sich weiter unten. Die qualitativen Ergebnisse entsprachen durchaus den in die Tabelle aufgenommenen Fällen. Stets wird ein aus positivem und negativem Bestandtheil gemischtes Hydrogel niedergeschlagen. Die Lösung wird unter Umständen völlig farblos; wie ersichtlich, kann man in entsprechender Weise eine grosse Reihe von Gelgemischen der verschiedensten Zusammensetzung bereiten, ohne dass der geringste Elektrolytzusatz erforderlich ist.

Die Prüfung gleichartig geladener Hydrosole ergab das erwartete Resultat: bei Mischung positiv geladener Hydrosole trat in keinem einzigen Fall eine Gelabscheidung ein. Bei den negativen Hydrosolen zeigten sich nur beim Selen einige Ausnahmen. Selen reagirt sowohl mit Goldlösungen, wie mit den Lösungen der Sulfide. Es ist indessen mit Sicherheit anzunehmen, dass in diesen Fällen wahre chemische Verbindungen gebildet werden. Bei den berücksichtigten 132 Versuchen ergibt sich also der folgende erste Satz als zutreffend:

Entgegengesetzt geladene Hydrosole fällen sich auch ohne Elektrolytzusatz gegenseitig aus ihren Lösungen als gemischte Gele aus; gleichartig geladene Hydrosole fällen sich nicht aus.

Das Gebiet der »Adsorptionsverbindungen«, wie man diese Niederschläge wohl bezeichnen darf, erweitert sich durch diese Reaction beträchtlich. Auch aus Gemischen gleichgeladener Hydrosole wird durch Elektrolytzusatz ein Gelgemisch niedergeschlagen. Die klassische Adsorptionsverbindung, der Cassius'sche Goldpurpur, ist bekanntlich von Zsigmondy auf diese zweite Art aus den gleichgeladenen Hydrosolen der Zinnsäure und des Goldes synthetisch dargestellt worden. Eine Reihe von weiteren Goldpurpursorten entsteht nach der hier geschilderten Reaction durch Combination von Gold mit den positiven Hydrosolen spontan¹⁾.

¹⁾ Der Untersuchung dieser Goldpurpursorten, insbesondere des Zirkongoldpurpurs, hat sich Hr. cand. chem. Behre angenommen. Zirkongoldpurpur wurde z. B. durch Mischen von siedender Goldlösung mit siedender Zirkonlösung als flockiger, tiefpurpurrother Niederschlag erhalten, der sich gut filtriren und auswaschen lässt. Zum Unterschiede vom Cassius-Purpur löst er sich nicht in Ammoniak. Das metallische Gold ist äusserst fest gebunden; es lässt sich aus dem getrockneten, graugewordenen Purpur nicht durch Königswasser extrahiren. Zur Analyse empfiehlt es sich, den Purpur nach Döring's Methode zur quantitativen Bestimmung von Gold in Erzen

Der Vorgang der gegenseitigen Colloidfällung bietet äusserlich gewisse Analogieen zu dem der Bildung unlöslicher Salze aus negativen und positiven Ionen. Diese Aehnlichkeit wird dadurch noch gesteigert, dass man, wie nunmehr zu zeigen ist, eine gewisse Aequivalenz von positivem und negativem Colloid beobachten kann, dergestalt, dass innerhalb gewisser Grenzen wohldefinierte Mengen jeder Colloidart nöthig sind, um die Fällungserscheinung zu ermöglichen. Werden diese Mengenverhältnisse nicht richtig innegehalten, so kann man beim Mischen entweder überhaupt keine äussere Veränderung, oder höchstens eine Farbänderung der Lösungen beobachten. Es leuchtet ein, dass dieser Umstand leicht dazu führen konnte, die fällende Wirkung von Colloiden überhaupt zu übersehen. Wenn man zur Ermittlung des Aequivalenzverhältnisses zu constant gehaltenen Mengen eines Colloids wachsende Mengen eines anderen hinzufügt, so zeigt sich eine zweite sehr bemerkenswerthe Erscheinung: während bei sehr geringen Mengen des fällenden Colloids die Flüssigkeit nahezu unverändert bleibt und bei ausreichenden Mengen vollkommene Abscheidung des gemischten Geles statt hat, bleibt bei weiterer Vergrösserung der Menge des fällenden Colloids eine Fällung überhaupt aus, anstatt dass, in Analogie mit chemischen Reactionen, ungeachtet des Ueberschusses der einen Componente eine an beiden Bestandtheilen »gesättigte Verbindung« sedimentirt würde. Für die Versuche wurden die folgenden, auf die eingangs geschilderte Art gewonnenen Lösungen verwendet:

Goldlösung	1 ccm = 0.14 mg Au,
Antimonsulfid	1 ccm = 2.8 mg Sb ₂ S ₃ ,
Arsensulfid	1 ccm = 2.4 mg As ₂ S ₃ ,
Eisenhydroxyd	1 ccm = 1.6 mg Fe ₂ O ₃ ,
Aluminiumhydroxyd	1 ccm = 1.8 mg Al ₂ O ₃ ,
Chromhydroxyd,	1 ccm = 1.1 mg Cr ₂ O ₃ ,
Thoriumhydroxyd	1 ccm = 1.0 mg ThO ₂ ,
Zirkonhydroxyd	1 ccm = 6.5 mg ZrO ₂ ,
Cerhydroxyd	1 ccm = 7.5 mg CeO ₂ .

Zu gleichen Mengen der in kleine Schüttelcylinder gefüllten negativen Hydrosole wurden gleiche Volumina verschieden concentrirter, positiver Hydrosole gefügt, umgeschüttelt und die Mischungen einige Zeit sich selbst überlassen. Das Volumen jeder Mischung betrug 15 ccm. Die Temperatur war »Zimmertemperatur«. Der Fällungseffect war meistens sofort zu beobachten. Nach längerem Stehen und besonders nach längerem Schütteln zeigten sich bisweilen auch Lösungen getrübt oder sedimentirt, welche unmittelbar nach Mischung

(Berg- u. Hüttenm. Ztg. 59, 73, 79 [1900]), mit Aether und Brom zu extrahiren. 0.0968 g geglähter Purpur gaben 0.0904 g rückständiges ZrO₂ und 0.0074 g Au, d. h. 93.4 pCt. ZrO₂, 7.6 pCt. Au.

klar geblieben waren. Die Fällungswirkung schreitet also, wie auch bei Fällung der Colloïde durch Elektrolyte allgemein beobachtet, mit der Zeit fort. Zur Gewinnung vergleichbarer Resultate ist es demnach nöthig, stets in gleicher Weise zu arbeiten. Uebrigens beschränkte ich mich in einigen Fällen darauf, die Existenz eines Fällungsoptimums zu constatiren, ohne durch extreme Concentrationsänderungen völlig klare Flüssigkeiten darzustellen. Die fällende Lösung muss stets auf ein Mal zugefügt werden; denn es zeigte sich, dass, falls man mit überschüssigem Fällungsmittel arbeitete, ein anderer Endzustand erreicht wurde, wenn das Fällungsmittel portionsweise zugesetzt war; es bildet sich dann zunächst, bei Anwesenheit »äquivalenter« Mengen, ein Niederschlag, der bei Zusatz des Ueberschusses nicht verschwand, während bei gleichzeitigem Zusatz der ganzen Menge Fällungsmittel, wie erwähnt, überhaupt kein Fällungseffect erzielt wurde. Es ergiebt sich hieraus, dass dieser letzte Zustand ein labiler ist, der nicht durch Behandeln bereits ausgefällten Gelgemisches mit überschüssigem Fällungsmittel erreicht werden kann.

Tabelle 4.

Goldlösung gegen Eisenhydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Eisenhydroxydlösung variabler Concentration

Fe ₂ O ₃ mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 1 Stde.
8.0	keine Ausfällung	grosse, sich sehr langsam absetzende Flocken
4.0	Flockung, sehr langsames Absetzen	unverändert
3.2	völlige Fällung	völlige Fällung, Lösung farblos
2.4	grosse Flocken, langsam. Absetzen	do.
1.6	Flocken, Lösung roth	Flocken, Lösung schwach rosa
0.8	feine Flocken, sehr langs. Absetzen	Flocken, Lösung rosa
0.32	keine Ausfällung	höchst feine Trübung

Tabelle 5.

Goldlösung gegen Aluminiumhydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Aluminiumhydroxydlösung variabler Concentration.

Al ₂ O ₃ mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 4 Stdn.
0.90	keine Fällung	keine Fällung
0.54	do.	do.
0.18	geringe Blaufärbung	Fällung rothen Purpurs
0.09	starke Blaufärbung	geringe Fällung
0.04	Bläuung	sehr feinpulveriger, blauer Purpur
0.02	äusserst schwache Bläuung	do.
0.009	keine Fällung	keine Fällung

Tabelle 6.

Goldlösung gegen Chromhydroxyd.
Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg. Je 5 ccm Chromhydroxydlösung
variabler Concentration.

mg Cr ₂ O ₃	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
5.5	} keine Fällung
2.2	
1.1	
0.55	grossflockiger Purpur, Lösung schwach rosa
0.11	feinflockiger Purpur, völlige Fällung
0.055	äusserst feine Flocken, sehr langsames Absetzen
0.011	äusserst schwache, bläuliche Trübung

Tabelle 7.

Goldlösung gegen Thoriumhydroxyd.
Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Thoriumhydroxydlösung
variabler Concentration.

ThO ₂ mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 30 Min.
5.0	keine Fällung	unverändert
4.0	höchst feine Flocken	Flocken völlig abgesetzt
3.0	langsam. Absetzen, völlige Fällung	völlige Fällung
2.5	schnelles Absetzen, völlige Fällung	do.
2.0	langsames Absetzen	langsames Absetzen, Lösung rosa
1.0	höchst feine Flocken	höchst feine Flocken, Lösung roth
0.5	keine Fällung	höchst geringe Trübung

Tabelle 8.

Goldlösung gegen Zirkonhydroxyd.
Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Zirkoniumhydroxydlösung
variabler Concentration.

ZrO ₂ mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 50 Min.
32.5	} keine Fällung	keine Fällung
16.2		
6.5		
3.2		
1.9	Flockung, sehr langsames Absetzen	völliges Absetzen
1.6	völlige Fällung	do.
0.65	sehr feine Flocken, sehr langsames Absetzen	feine Flocken, Lösung rosa
0.32	äusserst feine Flocken	do.
0.065	keine Fällung	keine Fällung ¹⁾

¹⁾ In einer früheren Arbeit (diese Berichte 35, 4438 [1902]) theilte ich Bestimmungen der Zeigmondy'schen »Goldzahl« für colloidale Zirkon-

Tabelle 9.

Goldlösung gegen Cerihydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Cerihydroxydlösung
variabler Concentration.

mg CeO ₂	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
37.5	} keine Fällung
18.8	
7.5	
5.6	einige Flocken, Lösung roth
3.7	völlige Fällung ¹⁾
3.0	do.
1.9	do.
0.75	feinflockige Fällung
0.38	höchst feinflockige Fällung
0.22	äusserst geringe Trübung
0.07	keine Fällung

Tabelle 10.

Antimonsulfid gegen Eisenhydroxyd.

Je 2 ccm Antimonsulfidlösung = 5.6 mg Sb₂S₃. Je 13 ccm Eisenhydroxyd-
lösung variabler Concentration.

Fe ₂ O ₃ mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 1 Stde.
20.8	trübe, aber homogen	homogen
12.8	do.	geringe Fällung
8.0	langsameres Absetzen von Flocken, Lösung gelb	völlige Fällung
6.4	völlige Fällung	do.
4.8	Flocken, Lösung gelblich	Lösung spurenweise gelblich
3.2	geringe Flocken, Lösung gelb	unverändert
0.8	gelb, trübe, homogen	nahezu homogen

hydroxydlösungen mit. Diese Goldzahlen waren für Mischungen von Zirkoniumhydroxyd mit Goldlösungen ermittelt, deren Zirkongehalt unterhalb der zur Ausfällung nöthigen Menge lag. Es ergibt sich hieraus, dass auch in diesen Verdünnungen eine Einwirkung von Zirkonhydroxyd auf Goldhydrosol statt hat, die gebildete Absorptionsverbindung aber nicht ausfällt. Das anwesende Zirkonhydroxyd wirkt »schützend« auf das Gold; in grösserer Concentration wie schon damals mitgetheilt wurde, »fällend«. Vergl. unten.

¹⁾ 5 ccm des klaren, über dem Goldpurpur stehenden Wassers wurden durch 5 ccm Cerihydroxydlösung (= 37.5 mg CeO₂) ersetzt und das Gemisch 3 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, also Mischungsverhältnisse, wie etwa bei dem ersten Versuch dieser Serie hergestellt. Der Purpur war durch diese Behandlung nicht wieder in Lösung zu bringen, woraus sich der labile Charakter der entsprechend zusammengesetzten, homogen erscheinenden Lösung ergibt. Vergl. oben.

Tabelle 11.

Antimonsulfid gegen Aluminiumhydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3 . Je 5 ccm Aluminiumhydroxyd-
lösung variabler Concentration.

mg Al_2O_3	Beobachtete Erscheinungen nach 75 Min.
9.0	völlige Fällung, sehr langsames Absetzen
4.5	völlige Fällung, schnelles Absetzen
1.8	völlige Fällung, sehr vollkommenes Absetzen
0.9	geringe Fällung, Lösung roth
0.18	äusserst geringe Fällung

Tabelle 12.

Antimonsulfid gegen Chromhydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3 . Je 5 ccm Chromhydroxyd-
lösung variabler Concentration.

mg Cr_2O_3	Beobachtete Erscheinungen nach 30 Min.
5.5	Flockung, Lösung roth
2.75	völlige Fällung
1.1	Fällung, Lösung gelb
0.55	Lösung trübe und roth, Fällung
0.11	äusserst geringe Fällung, Lösung sehr trübe

Tabelle 13.

Antimonsulfidlösung gegen Thoriumhydroxyd.

Je 2 ccm Antimonsulfidlösung = 5.6 mg Sb_2S_3 . Je 13 ccm Thoriumhydroxyd-
lösung variabler Concentration.

Th O_2 mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 2 Stdn.
13	keine Fällung	} unverändert
8	do.	
4	starke, grossflockige Fällung	
2	keine Fällung	

Tabelle 14.

Antimonsulfid gegen Zirkonhydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3 . Je 5 ccm Zirkonlösung
variabler Concentration.

Zr O_2 mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 30 Minuten
32.5	keine Fällung	} unverändert
16.2	Trübung, Lösung homogen	
9.7	Flockung, langsames Absetzen	} Lösung gelblich
6.5	völlige Fällung	
3.25	äusserst feine Fällung	} unverändert
1.6	Trübung, Lösung homogen	

Tabelle 15.

Antimonsulfid gegen Cerihydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 23 mg Sb_2S_3 . Je 5 ccm Cerihydroxydlösung variabler Concentration.

mg CeO_2	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
37.5	stark getrübt, gallertartig
18.8	stark getrübt, langsames Absetzen
15.0	Flockung, Lösung gelb
11.3	völlige Fällung
7.5	Fällung, Lösung gelb
5.6	geringe Fällung, starke Trübung
3.7	do.
1.9	äusserst geringe Fällung

Tabelle 16.

Arsensulfid gegen Eisenhydroxyd.

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12.0 mg As_2S_3 . Je 10 ccm Eisenhydroxydlösung variabler Concentration.

Fe ₂ O ₃ mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 23 Stunden
16.0	Flocken, Lösung braun	} unverändert
12.8	do.	
8.0	Flocken, Lösung gelb	} völlige Fällung
6.4	fast völlige Fällung	
4.8	do.	do.
1.6	geringe Flockung, Lösung gelb	} unverändert
0.48	homogen	

Tabelle 17.

Arsensulfid gegen Aluminiumhydroxyd.

Je 10 ccm Arsensulfidlösung = 24 mg As_2S_3 : abgesehen von dem ersten Versuch, je 5 ccm Aluminiumhydroxydlösung variabler Concentration.

Al ₂ O ₃ mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 24 Stunden
18	Fällung, sehr langsames Absetzen	} Fällung, Lösung trüb und gelb
9.0	anscheinend völlige Fällung, langsames Absetzen	
4.5	anscheinend völlige Fällung, langsames Absetzen	} unverändert
1.8	völlige grossflockige Fällung	
0.9	Flockung, Lösung gelb	} völlige Fällung, Lösung farblos
0.36	geringe Flockung, Lösung trüb und gelb	

Tabelle 18.

Arsensulfid gegen Chromhydroxyd.

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12.0 mg As_2S_3 . Je 10 ccm Chromhydroxyd-
lösung variabler Concentration.

Cr_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen	
	nach Mischung	nach 3 Stunden
11.0	homogene, grünelbe Lösung	unverändert
5.5	homogene, gelbgrüne Lösung	spurenweise Flockung
3.3	geringe Flockung	unverändert
1.1	Flockung, Lösung gelb	do.
0.55	nahezu völlige Fällung	völlige Fällung
0.11	Flockung und Trübung	unverändert
0.055	Trübung	Trübung, spurenweise Fällung

Tabelle 19.

Arsensulfid gegen Thoriumhydroxyd.

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12.0 mg As_2S_3 . Je 10 ccm Thorium-
hydroxydlösung variabler Concentration.

mg ThO_2	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
10	trüb, aber homogen
8	do.
5	stark getrübt, aber homogen
4	starke Trübung und Flockung
3	völlige Fällung
2	starke Fällung, Lösung gelblich
1	geringe Fällung, Lösung stark getrübt
0.1	nahezu homogen

Tabelle 20.

Arsensulfid gegen Zirkonhydroxyd.

Je 10 ccm Arsensulfid = 24 mg As_2S_3 . Je 5 ccm Zirkonhydroxyd-
lösung variabler Concentration.

mg ZrO_2	Beobachtete Erscheinungen nach 1 Stunde
32.5	} trübe, aber homogen
16.25	
6.5	
4.9	trüb und fast homogen
3.25	Fällung, Lösung trüb und gelb
1.95	völlige Fällung
0.65	Fällung, Lösung trüb und gelb
0.32	klar und homogen

Tabelle 21.

Arsensulfid gegen Cerihydroxyd.
 Je 10 ccm Arsensulfid = 24 mg As_2S_3 . Je 5 ccm Cerihydroxydlösung
 variabler Concentration.

mg CeO_2	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
37.5	trüb, aber nahezu homogen
18.7	Trübung und geringe Fällung
7.5	Flockung
5.6	do.
3.7	völlige Fällung
1.9	Trübung.

Die fällende Wirkung der Colloïde, bemessen nach den Mengenverhältnissen beim Fällungsoptimum, unterliegt offenbar ganz bestimmten Regeln; es zeigt sich dies recht deutlich, wenn man die positiven Colloïde in der Reihenfolge anordnet, in welcher sie auf constante Mengen negativer Colloïde fällend wirken. Der Berechnung der folgenden Tabelle 22 wurde die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Aequivalenzverhältnisse sich nicht mit der Verdünnung ändern, eine Annahme, die wohl nicht völlig zutreffend ist, die man aber hier in Hinblick darauf, dass die Messungen der Optima selbst nur annähernde sind, wohl gutheissen darf.

Tabelle 22.

1.4 mg colloïdalen Goldes werden ausgefällt von:					
CeO_2	Fe_2O_3	ThO_2	ZrO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
4	3	2.5	1.6	0.3	0.1—0.2 mg.
28 mg colloïdalen Antimonsulfids werden ausgefällt von:					
Fe_2O_3	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
32	20	11	6.5	3.0	2.0 mg.
24 mg colloïdalen Arsensulfids werden ausgefällt von:					
Fe_2O_3	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3
13	6	4	2.0	2	0.5 mg.

Man sieht also, dass nahezu die gleiche Anordnung der positiven Colloïde geschaffen wird, gleichgültig, ob man ihre Fällungswirkung gegen Gold, gegen Antimonsulfid oder gegen Arsensulfid misst.

Die Resultate dieses Abschnittes lassen sich für die untersuchten Fälle in dem zweiten Satz präzisiren:

Zur gegenseitigen, völligen Ausfällung elektrisch entgegengesetzt geladener Colloïde ist die Innehaltung bestimmter Mengen-(\rightarrow Aequivalenz \leftarrow)Verhältnisse nöthig. Bei der Einwirkung zweier elektrisch entgegengesetzt geladener Colloïde in wechselnden Mengenverhältnissen ist ein Optimum der Fällungswirkung zu bemerken; bei Ueber-

schreitung der günstigen Fällungsbedingungen nach beiden Richtungen hin findet überhaupt keine Ausfällung mehr statt.

Der Process der gegenseitigen Colloïdfällungen besteht aus zwei Vorgängen, erstens einer Adsorption beider Colloïde und zweitens, falls diese in geeigneten Mengenverhältnissen erfolgt, einer Sedimentirung des gemischten Geles. Nach welchen Gesetzen die Adsorption in Lösung erfolgt, ist noch nicht gemessen; man kann indessen in Analogie mit Adsorptionen von Krystalloïden an Colloïde annehmen, dass dieser Vorgang sich nicht wesentlich anders abspielt als der Vorgang der Adsorption von Colloïden an bereits ausgefällte Hydrogele. Wie Küster fand, adsorbirt colloïdal gelöste Stärke und hydrogelartig gequollene Stärke Jod in gleicher Weise. Diese Analogie durfte indessen nur soweit reichen, als es sich um reversible Hydrogele handelt. Für nicht reversible Colloïde, wie Gold, scheint nach Vorversuchen ein bestimmtes Theilungsverhältniss zwischen Hydrogel und Lösung nicht zu bestehen. Qualitative Versuche, welche mit Hydrogelen von Aluminiumhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd und Zinnsäure angestellt wurden, ergaben ferner, dass das elektrische Verhalten der entsprechenden Hydrosole in keiner Beziehung zu der Adsorptionsfähigkeit der Hydrogele zu stehen scheint. Man kann demnach für den Vorgang der Fällung jene elektrischen Eigenschaften zwar als maassgebend betrachten; für den Vorgang der Adsorption kommt vielmehr die Unterscheidung in reversible und nicht reversible Colloïde in Frage.

IV. Theoretisches.

Nach den geschilderten Versuchsergebnissen dürfte es nicht Beifall finden, wenn man die gegenseitige Einwirkung der colloïdal gelösten Stoffe auf chemische Ursachen zurückführen wollte. Wenn auch in einzelnen Fällen, z. B. Zinnsäure und Aluminiumhydroxyd, eine Salzbildung entsprechend der sauren Natur des einen, der basischen des anderen Körpers, vermuthet werden könnte, so ist doch eine derartige Erklärung dann, wenn es sich um Einwirkung gelöster Elemente, z. B. Gold gegen Aluminiumhydroxyd handelt, gänzlich unhaltbar. Die Aehnlichkeit beider verglichenen Beispiele ist aber so bedeutend, dass man wohl auch in jenem Falle die Erscheinung nicht auf das Spiel der chemischen Affinität zurückführen darf. Ich möchte auf diesen Punkt einigen Werth legen, da die äusserst zahlreichen Colloïdreactionen auf den verschiedensten Gebieten der Natur-

forschung ungemein häufig als Aeusserungen chemischer Affinität aufgefasst und, wie mir scheint, missverstanden worden sind.

Wenn man sich für die ermittelten Thatsachen eine anschauliche und einfache Vorstellung verschaffen will, so kann man mit Bredig als Ursache für die verhältnissmässig grosse Stabilität reiner colloïdaler Lösungen die elektrische Potentialdifferenz zwischen Colloïdpartikeln und Wasser ansehen. Man begegnet für die positiv geladenen Colloïde dabei allerdings einer Schwierigkeit. Coehn¹⁾ hat gezeigt, dass bei der Ausbildung einer elektröstatischen Potentialdifferenz zwischen zwei Medien dasjenige mit höherer Dielektricitätsconstante positiv wird, und man wird kaum annehmen können, dass die Theilchen der colloïdalen Hydroxyde eine höhere Dielektricitätsconstante als Wasser besitzen. Wenn auch die Art des Zustandekommens jener Potentialdifferenz dahingestellt bleibt, so wird doch nun sehr plausibel, dass durch Mischen entgegengesetzt geladener Colloïde ein Elektricitätsausgleich und, dadurch bedingt, eine Sedimentirung erfolgt, und dass, um diesen Austausch vollkommen zu machen, eine bestimmte, elektrochemisch äquivalente Menge Colloïd nöthig ist. Auch die Existenz des Optimums kann leicht verstanden werden: durch Ueberschuss des fällenden Colloïds wird ein dem ursprünglichen entgegengesetzt geladenes Gebilde erzeugt, das eben dieser Ladung wegen wieder einige Beständigkeit besitzt.

Bei der Weiterbearbeitung des vorliegenden Gebietes empfiehlt es sich vielleicht, eine bestimmte Terminologie für einige der wichtigsten Begriffe festzulegen. Im Anschlusse an ähnliche, bereits von Fachgenossen gebrauchte Ausdrücke schlage ich vor, die Colloïde ihrer jeweiligen Wirkungsweise nach als Fällungscolloïde, Schutzcolloïde und indifferente Colloïde zu bezeichnen. All' die Gebilde, welche durch Vereinigung von festen oder gelösten Colloïden mit anderen festen oder gelösten Colloïden, Krystalloïden oder Elektrolyten zu Stande kommen, werden, sofern es sich nicht unzweifelhaft um wahre chemische Verbindungen handelt, als Adsorptionsverbindungen bezeichnet werden. Da die Ursache für die Entstehung von Adsorptionsverbindungen in erster Linie in dem physikalischen Zustande der Colloïdstoffe zu suchen ist, andererseits bei der Bildung dieser Verbindungen sich häufig eine an die chemischen Reactionen gemahnende Specifität der Colloïde geltend macht, so kann man, um dies zugleich zum Ausdruck zu bringen, eben für jene, den Adsorptionsvorgängen zu Grunde liegende Ursache den Namen »Zustandsaffinität« wählen.

¹⁾ Wied. Ann. 64, 217 [1898].

V. Folgerungen. Ueber die Fällungsregel für Salze.

Aus dem bisher über gegenseitige Colloïdfällungen und Zustandsaffinität Dargelegten ergeben sich einige Fingerzeige für weitere Fragen. Im engeren Anschlusse an das Beschriebene steht eine Begründung der bekannten Fällungsregel für Salze, welche sich aus dem Vorstehenden leicht ergibt.

Es hat sich gezeigt, dass das Fällungsvermögen der Salze gegenüber colloïdalen Lösungen mit der Werthigkeit des Kations ganz auffallend wächst¹⁾; z. B. werden Lösungen von Arsensulfid durch viel geringere Mengen von Aluminiumchlorid als von Baryumchlorid gefällt. Noch geringer ist das Fällungsvermögen von Salzen einwerthiger Kationen. Dieses bisher räthselhafte Verhalten wurde auch durch den Nachweis von Spring nicht aufgeklärt, welcher fand, dass diejenigen Salzlösungen mit starkem Fällungsvermögen nicht »optisch leer« sind; es wird aber verständlich, wenn man folgende Thatsachen erwägt:

Die Ermittlung von Spring, dass Lösungen von Salzen höherwerthiger Metalle nicht optisch leer sind, besagt, dass in ihnen hydrolytisch abgeschiedenes Hydroxyd colloïdal gelöst ist. Die Thatsache, dass z. B. Eisenchlorid- und Aluminiumchlorid-Lösungen, welche besonders starkes Fällungsvermögen besitzen, colloïdales Hydroxyd enthalten, war auch schon sonst bekannt. Für Lösungen der Nitrate konnte ich ferner den Nachweis erbringen, dass aus solchen von Nitraten höherwerthiger Metalle durch einfache Dialyse unmittelbar Hydroxyde in colloïdaler Form gewonnen werden können, während die Nitratmethode bei Salzen von Metallen geringerer Valenz versagt. Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit dem Fällungsvermögen schien schon damals naheliegend²⁾: »Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Leichtigkeit, mit welcher die Hydrosole von Metallhydroxyden sich bilden, im selben Verhältniss steht, wie die Fähigkeit der Metallionen, auf Colloïde fällend zu wirken.« Nachdem nun des weiteren gezeigt ist, dass die colloïdalen Hydroxyde als solche ein ausgeprägtes Fällungsvermögen für negativ geladene Hydrosole besitzen, liegt in der That nichts näher als anzunehmen, dass das specifisch hohe Fällungsvermögen von Salzlösungen mit höherwerthigem Kation auf nichts Anderem als auf dem Fällungsvermögen der in ihnen enthaltenen Hydroxyde beruht. In einzelnen Fällen scheint zum Hervorbringen instabiler Adsorptionsverbindungen nicht die Verbindung

¹⁾ Schulze, Journ. für prakt. Chem. [N. F.], 25, 446 [1882]; ebenda 27, 328 [1883]; Linder und Picton, Journ. chem. Soc. 67, 63 [1885]; Hardy, Zeitschr. für phys. Chem. 33, 385 [1900]; Prost, Bull. de l'acad. roy. Belg. [3], 14, 312 [1887]; Freundlich, Zeitschr. für phys. Chem. 44, 129 [1903].

²⁾ Diese Berichte 35, 4433 Anm. [1902]

von negativem Colloid mit colloidalem Hydroxyd, sondern schon eine solche aus krystalloidem Hydroxyd mit negativem Colloid ausreichend zu sein. Es gilt dies für Ausfällungen mit Baryumchlorid. Wie Witney und Ober¹⁾ fanden, wird hierbei von dem zu fällenden Colloid — auch hier wurde Arsensulfid verwendet — Baryumhydroxyd adsorbirt und in den Niederschlag mitgerissen. Ein nothwendiges Postulat dieser Erklärung für die Fällungsregel ist die Beschränkung ihrer Gültigkeit: denn es ist klar, dass, falls die spezifische Wirkung der Salzlösungen nur auf ihrem Hydroxydgehalt beruht, die Regel nur für entgegengesetzt geladene, also negative Hydrosole richtig ist. In der That ist sie auch für positive Hydrosole noch niemals als gültig bewiesen worden.

Zur weiteren experimentellen Stütze dieser Erklärung wurden schliesslich noch einige Versuche ausgeführt, welche nochmals für die negativen Hydrosole die Gültigkeit, für die positiven Hydrosole die Ungültigkeit der Regel bestätigten; z. B. wurden je 5 ccm Eisenhydroxydhydrosol mit je 0.5 ccm molekularnormaler Lösungen der folgenden Salze gemischt und die nebenstehenden Erscheinungen beobachtet:

KCl: nach 2 Stunden geringe Trübung,

BaCl₂: nach 1 Stunde starke Trübung,

AlCl₃: nach 2 Tagen keine Trübung.

Weitere Versuchsreihen hatten den Zweck, die Fällungswirkung von Salzen mit mehrwerthigem Kation mit der von entsprechenden colloidalen Hydroxyden, also den Fällungswertb von reinen Colloiden mit dem von Colloid-Elektrolyt-Gemischen zum Vergleich zu bringen.

Es wurden Eisennitrat-, Aluminiumchlorid- und Thoriumnitrat-Lösungen mit Lösungen von colloidalem Antimonsulfid und Arsensulfid gemischt und der Grenzwertb der völligen Fällung beobachtet. Die Mischungen befanden sich in kleinen Schüttelcylindern; es wurden je 5 ccm Colloid und 10 ccm Salzlösung variabler Concentration verwendet. Kurz nach dem Mischen und nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde wurde beobachtet. Im Folgenden sind diejenigen mg Oxyd angegeben, welche in der zur Erreichung völliger Fällung nöthigen Menge Salz enthalten sind.

Tabelle 23.

Je 5 ccm Antimonsulfidlösung = 14 mg Sb₂S₃ wurden ausgefällt von
 Eisennitrat, entsprechend 1.1 mg Fe₂O₃,
 Aluminiumchlorid, entsprechend 0.16 mg Al₂O₃,
 Thoriumnitrat, entsprechend 2.6 mg ThO₂.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 630 [1902].

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12 mg As_2S_3 wurden ausgefällt von
 Eisennitrat, entsprechend 0.3 mg Fe_2O_3 ,
 Aluminiumchlorid, entsprechend 0.066 mg Al_2O_3 ,
 Thoriumnitrat, entsprechend 0.52 mg ThO_2 .

Wenn man auch hier unter der Annahme rechnet, dass die relative Fällungswirkung von der Verdünnung ziemlich unabhängig ist, so ergibt sich für den Vergleich von Colloidwirkung mit Colloid-Elektrolyt-Wirkung die folgende Tabelle.

Tabelle 24.

28 mg colloïdales Antimonsulfid werden ausgefällt von:		
Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3
32	20	2.0 mg, falls als colloïdales Hydroxyd gelöst.
ThO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
5.2	2.2	0.32 mg, falls als Elektrolyt gelöst.
24 mg colloïdales Arsensulfid werden ausgefällt von:		
Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3
13	6	2 mg, als colloïdales Hydroxyd.
ThO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
1.0	0.6	0.13 mg, als Elektrolyt gelöst.

Das Verhältniss in der Fällungswirkung von Eisenhydroxyd zu Aluminiumhydroxyd ist ein ähnliches wie das in der Wirkung von Eisennitrat zu Aluminiumchlorid. Thoriumhydroxyd fällt relativ viel stärker als Thoriumnitrat, ein Verhalten, das mit der geringen Hydrolyse dieses Salzes zusammenhängt. Im allgemeinen ist, wie zu erwarten war, die gleichzeitige Wirkung von Elektrolyt und Colloid stärker als die von Colloid allein. Man kann diese Ergebnisse für die untersuchten Fälle in dem dritten Satze zusammenfassen:

Gleichzeitige Fällungswirkung von Elektrolyt und Colloid superponiren sich. In vielen Fällen ist eine scheinbar nur vom Elektrolyt ausgeübte Wirkung mit auf Rechnung des in der Elektrolytlösung vorhandenen colloïdalen Stoffes zu setzen.

Auf die Rolle, welche Adsorptionsverbindungen in der Chemie, speciell in der analytischen Chemie spielen, hat unter Anderen besonders van Bemmelen in seinen grundlegenden Arbeiten hingewiesen¹⁾. Ich möchte hier besonders betonen, dass den Eiweissreactionen anorganischer Säuren wohl unzweifelhaft weniger eine chemische, als eine Zustandsaffinität zu Grunde liegt. Aus einer Zusammenstellung von Mylius²⁾ ergibt sich, dass gerade für colloïdal

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 23, 321 [1900].

²⁾ Diese Berichte 36, 775 [1903].

gelöste, hochmolekulare Säuren die Eiweissreaction charakteristisch ist; einen klassischen, besonders typischen Fall bietet die Unterscheidung der pseudogelösten Metaphosphorsäure von der in wahrer Lösung befindlichen Orthophosphorsäure mit Hülfe der Eiweissreaction.

Zu viel bedeutsameren Resultaten gelangt man indessen, wie es scheint, wenn man die bisherigen Erfahrungen über »Zustandsaffinität« der Bearbeitung physiologischer und biologischer Probleme zu Grunde legt. Ein Versuch in dieser Richtung zur Deutung der Vorgänge bei der Agglutination der Bacterien ist von mir soeben publicirt worden¹⁾. Wie in dieser Abhandlung angedeutet, scheint auch das Problem der Wirkung von Toxin auf Antitoxin in Zukunft einer entsprechenden Behandlung fähig zu sein. Auch die Zymaseforschung dürfte Nutzen aus der Weiterentwicklung der Colloidchemie ziehen.

Verschiedenen technisch ausgeübten Methoden, so der biologischen Abwasserreinigung, liegen im wesentlichen nur die Sätze von der gegenseitigen Beeinflussung von festen und flüssigen Colloïden zu Grunde. Eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Kröhnke ausgeführte, diesbezügliche Untersuchung wird demnächst veröffentlicht werden. Schliesslich müssen die Vorgänge bei der Färbung, wie schon von anderen Autoren betont und wie bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes immer deutlicher wird, als typische Colloidreactionen aufgefasst werden.

Eine vorläufige, hierauf bezügliche Mittheilung ist bereits erschienen²⁾.

169. W. Meyerhoffer: Zur Theorie der reciproken Salzpaare. (Erwiderung an die HH. Witt und Ludwig.)

(Eingegangen am 23. Februar 1904.)

Meine theoretische Erörterung über die Darstellung des Baryumnitrits (diese Berichte 37, 261 [1904]) haben die HH. Witt und Ludwig mit einem überaus scharfen Artikel beantwortet (diese Berichte 37, 382 [1904]). In demselben wird mir vor allen Dingen mein Ausdruck »unbewusst« verübelt. Ich habe jedoch damit nur sagen wollen, dass die HH. Witt und Ludwig einen Ueberschuss von NaNO_2 an-

¹⁾ Ein Versuch zur Deutung der Agglutinationvorgänge, Nachrichten der K. Ges. der Wissensch. zu Göttingen, Sitzung vom 5. März 1904.

²⁾ Ueber das Verhalten einiger anorganischer Colloïde zur Faser in seinen Beziehungen zur Theorie des Färbevorganges, ebenda, Sitzung vom 23. Jan. 1904.